

PRODUCTION OF MOLDED PRODUCT**Publication number:** JP6099475**Publication date:** 1994-04-12**Inventor:** UNO MASANARI; TANIGUCHI TOSHIRO**Applicant:** KURARAY CO**Classification:****- international:** **B29C49/04; C08G63/688; B29C49/04; C08G63/00;**
(IPC1-7): B29C49/04; C08G63/688; B29K67/00;
B29L22/00**- european:****Application number:** JP19920273392 19920918**Priority number(s):** JP19920273392 19920918**Report a data error here****Abstract of JP6099475**

PURPOSE:To smoothly produce a molded product by performing direct blow molding using a polyester resin mainly consisting of a dicarboxylic acid unit based on a terephthalic acid unit and containing a sulfonic acid-containing dicarboxylic acid unit in a specific ratio and a glycol unit based on an ethylene glycol unit. **CONSTITUTION:**A raw material containing sulfonic acid group-containing dicarboxylic acid, terephthalic acid and ethylene glycol or an ester forming derivative thereof in a ratio of 0.5-4.0mol% and further containing a small amt. of other copolymerizable component if necessary is used to perform esterification reaction or ester exchange reaction in the presence of a catalyst according to a usual method to produce a lower polymer. Next, the lower polymer is subjected to polycondensation in a molten state under reduced pressure according to a usual method to be subjected to direct blow molding to obtain a molded product. Since a polyester resin to be used has high melt viscosity suitable for direct blow molding, the molded product can be smoothly, economically and efficiently produced with high productivity.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-99475

(43) 公開日 平成6年(1994)4月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 49/04		6122-4F		
C 0 8 G 63/688	NNK	7107-4J		
// B 2 9 K 67:00				
B 2 9 L 22:00		4F		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平4-273392	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成4年(1992)9月18日	(72) 発明者	宇野 将成 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72) 発明者	谷口 俊郎 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(74) 代理人	弁理士 辻 良子

(54) 【発明の名称】 成形品の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 テレフタル酸単位を主とし且つスルホン酸基含有ジカルボン酸単位を0.5～4.0モル%の割合で含むジカルボン酸単位およびエチレングリコール単位を主とするグリコール単位からなるポリエステル樹脂をダイレクトブロー成形して成形品を製造する方法。

【効果】 上記のポリエステル樹脂はダイレクトブロー成形に適する高い熔融粘度を有しており、ダイレクトブロー成形法により良好な物性を有する成形品を円滑に且つ経済的に効率よく製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テレフタル酸単位を主とし且つスルホン酸基含有ジカルボン酸単位を0.5～4.0モル%の割合で含むジカルボン酸単位、およびエチレングリコール単位を主とするグリコール単位から主としてなるポリエステル樹脂を使用してダイレクトブロー成形を行うことを特徴とする成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は成形品の製造方法に関する。詳細には、本発明は、高い熔融粘度を有するポリエステル樹脂をダイレクトブロー成形する成形品の製造方法に関するものであり、本発明の製造方法により、これまでポリエステル樹脂には不向きとされてきたダイレクトブロー成形によって容器等の中空成形品を円滑に製造することができる。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレートをはじめとするポリエステル樹脂を熔融成形して得られる中空成形品は、透明性、力学物性、ガスおよびフレーバーバリア性などに優れ、しかも塩化ビニル樹脂製中空成形品におけるような残留モノマーや有害添加剤の心配が少なく、衛生性および安全性が高い点から、従来の塩化ビニル樹脂などからなるボトルなどに代わるものとして、ジュース、清涼飲料、調味料、油、化粧品、洗剤等用のボトルやその他の容器として近年広く使用されるようになって

いる。
【0003】 プラスチック製のボトルなどを製造するに当たっては、成形の容易性、高生産性、成形機械や金型などの設備費が比較的安くてすむなどの点から、熔融可塑性した樹脂をダイオリフィスを通して押出して円筒状のバリソンを形成し、これを金型で挟んで内部に空気を吹き込むいわゆるダイレクトブロー成形法（押出ブロー法）が現在一般的に採用されている。そして、このダイレクトブロー成形による場合は、成形を円滑に行うために、熔融状態で押出されたバリソンが吹き込み成形時にドローダウンするのを回避する必要がある、そのため使用樹脂に高い熔融粘度が要求され、高い熔融粘度を有する塩化ビニル樹脂やポリオレフィンなどがこのダイレクトブロー成形技術において広く用いられている。

【0004】 しかしながら、現在市販されているポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂は、上記したように、透明性、力学物性、ガスバリア性、安全性、衛生性などの点において、塩化ビニル樹脂やポリオレフィン等を凌駕する種々の優れた特性を備え中空容器用の素材として極めて適しているものの、一般にダイレクトブロー成形に適する高い熔融粘度を有していないため、ダイレクトブロー成形によって直接中空容器を製造することが困難である。

【0005】 上記したような事情から、ポリエステル樹

脂製の中空成形品の製造法としては、熔融したポリエステル樹脂を直接金型に射出してそのまま直接成形品にする射出成形法、または熔融樹脂を金型に射出して密封バリソン（プリフォーム）を一旦形成した後にそれをブロー金型に挿入して空気を吹き込む射出ブロー法が一般に採用されている。しかし、射出成形法および射出ブロー法は、金型の作製および成形上で高い技術が必要であり、しかも細物、深物、大物、取っ手等を有する複雑な形状の容器の製造が困難であるという欠点を有している。その上、これらの成形法は、金型や成形装置などの設備費が高いために、大量生産される容器には適しているが、多品種・少量生産には向かないという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の課題は、通常のポリエチレンテレフタレート樹脂などと同様に種々の優れた物性を備え、しかも生産性の高い高粘性ポリエステル樹脂をダイレクトブロー成形することにより成形品を製造する方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 一般に、熔融重縮合で製造されるポリエステル樹脂は、その熔融重縮合時に分解反応を伴うために高重合度化に限度があり、熔融粘度の低いものしか得られない。そこで、そのような低粘度ポリエステル樹脂を高粘度化する手段としては、熔融重縮合で得られたプレポリマーをチップ等の形態にして固相重合を行って高重合度化する方法が考えられる。しかし、本発明者らが、ポリエチレンテレフタレート樹脂などの通常のポリエステル樹脂に対してこの方法を適用してみたところ、固相重合の速度が極めて遅く、目的とする高重合度のポリエステル樹脂を短時間に効率よく得ることができず、生産性などの点で現実的ではなかった。しかも、プレポリマーの固相重合時にチップ同士の膠着が生じ易く、膠着を防止するには210℃以上の融点を有するプレポリマーを熔融重縮合で製造する必要があり、やはり生産性などの点で不利であった。

【0008】 また、本発明者らは、ブロー成形などの成形時にポリエステル樹脂の熔融粘度が高く保たれるように、低い温度で熔融するポリエステル樹脂を製造し、その低融点樹脂を用いて従来よりも低い温度で熔融させてダイレクトブロー成形を行ってみたが、目的とする高い熔融粘度は達成できず、しかも固相重合が困難であるため重合度の低い樹脂しか得られず、それを用いて得られる成形品の耐衝撃性等の機械的特性が低いものとなり、良好な結果が得られなかった。

【0009】 そして、高い熔融粘度を有するポリエステル樹脂を得るべく、本発明者らが更に研究を続けたところ、テレフタル酸成分、スルホン酸基含有ジカルボン酸成分およびエチレングリコールを含む原料を用いてエステル化反応またはエステル交換反応を行った後、それを

熔融重合させてポリエステルプレポリマーを形成し、そのプレポリマーを固相重合させると、高い熔融粘度を有するポリエステル樹脂を短時間で生産性よく製造することができ、このポリエステル樹脂がダイレクトブロー成形に適していることを見出して本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明は、テレフタル酸単位を主とし且つスルホン酸基含有ジカルボン酸単位を0.5～4.0モル%の割合で含むジカルボン酸単位、およびエチレングリコール単位を主とするグリコール単位から主としてなるポリエステル樹脂を使用してダイレクトブロー成形を行うことを特徴とする成形品の製造方法である。

【0011】本発明では、ポリエステル樹脂がスルホン酸基含有ジカルボン酸単位を有していることが重要であり、このスルホン酸基含有ジカルボン酸単位が存在によってポリエステル樹脂内にイオン相互作用が生じてポリエステル樹脂の熔融粘度の上昇を達成することができる。

【0012】スルホン酸基含有ジカルボン酸単位は、ジカルボン酸成分の一部として、代表的にはアルカリ金属スルホン酸塩基、アンモニウムスルホン酸塩基、スルホン酸アミン塩基等を置換基として有する芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体などのスルホン酸基含有ジカルボン酸成分を用いることによりポリエステル樹脂中に導入するのがよく、より具体的には、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-アンモニウムスルホイソフタル酸、4-ナトリウムスルホイソフタル酸、4-メチルアンモニウムスルホイソフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、4-カリウムスルホイソフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、ナトリウムスルホコハク酸またはそのエステル形成性誘導体などを挙げることができる。これらのスルホン酸基含有ジカルボン酸またはその誘導体は、1種類のみを使用しても、または2種以上を併用してもよい。上記したスルホン酸基含有ジカルボン酸のうちでも、特に5-ナトリウムスルホイソフタル酸が好ましい。

【0013】そして、本発明では、ポリエステル樹脂中におけるスルホン酸基含有ジカルボン酸単位の割合が、ポリエステル樹脂を構成する全ジカルボン酸単位の0.5～4.0モル%であることが必要であり、0.7～3.0モル%にするのがより好ましい。スルホン酸基含有ジカルボン酸単位の割合が0.5モル%よりも少ないとその増粘効果が充分でなく、得られるポリエステル樹脂の270℃におけるメルトフローレイト（以後単に「メルトフローレイト」という）が5.0g/10minよりも高くなり、ダイレクトブロー成形などに適する高い熔融粘度を得られなくなる。一方、スルホン酸基含有ジカルボン酸単位の割合が4.0モル%よりも多いと

その増粘効果が大きくなり過ぎて、得られるポリエステル樹脂のメルトフローレイトが0.1g/10minよりも小さくなり、熔融粘度が異常に高くなって、逆にブロー成形時に延伸性等が低下して成形性が劣ったものになる。そして、この後者の場合に、適性な熔融粘度にするために樹脂の重合度を低くすると、得られる成形品の機械的強度が低下する。

【0014】また、本発明で使用するポリエステル樹脂は、それを構成するジカルボン酸単位が主としてテレフタル酸単位からなり、またグリコール単位が主としてエチレングリコールからなっていることが必要である。そして、テレフタル酸単位が全カルボン酸単位の90～99.5モル%を占め、且つエチレングリコール単位が全アルコール単位の90モル%以上を占めることが好ましい。ポリエステル樹脂の繰返し単位の90モル%以上がエチレンテレフタレート単位からなっているのがよく、特にエチレンテレフタレート単位が97モル%以上であるのが好ましい。エチレンテレフタレート単位の割合が90モル%よりも少ないと、容器などの成形品にした場合にその延伸配向性が劣ったものとなり、充分な機械的強度が得られにくくなる。また熔融重合により得られるプレポリマーの融点が低下するため、それに続く予備結晶化および固相重合の際にプレポリマーのチップ等の間に膠着が生じやすくなる。

【0015】本発明で使用するポリエステル樹脂は、必要に応じて、少量（通常9.5モル%未満）の他の共重合単位を含むことができ、そのような他の共重合単位用の成分の例としては、フタル酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸等のジカルボン酸；p-オキシ安息香酸などのオキシカルボン酸；1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなどのジオール；トリメチロールプロパン、トリエチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3価以上のアルコール；またはそれらのエステル形成性誘導体を挙げることができる。

【0016】そして、本発明で使用するポリエステル樹脂は、メルトフローレイトが0.1～5.0g/10minの範囲にあることが好ましい。メルトフローレイトが0.1g/10minよりも小さいと、熔融時の粘度が高過ぎて、ダイレクトブロー成形を行う場合に、押出したバリソンがブロー時に充分に膨らまず（延伸されず）良好な中空成形品が得られないことがある。一方、メルトフローレイトが5.0g/10minよりも大きいと、押出したバリソンのドロウダウンが生じやすくなり、成形が円滑に行われなくなることがある。ポリエステル樹脂のメルトフローレイトが0.1～2.5g/1

0minであるのが特に好ましい。

【0017】ここで、ポリエステル樹脂および以下に述べるプレポリマーの「メルトフローレイト（270℃で測定した時のメルトフローレイト）」とは、ポリエステル樹脂またはプレポリマーを、内径9.55mm、長さ162mmのシリンダーに充填し、シリンダー内の重合体を270℃で溶融したものに、重さ2160g、直径9.48mmのプランジャーを載せて均等に荷重をかけたときに、シリンダーの中央に設けた径2.1mmのオリフィスより押出される溶融重合体の速度（重合体量）

（g/10min）を測定した時の値をいう。

【0018】また、限定されるものではないが、機械的特性の良好な中空成形品を得るためには、本発明で使用するポリエステル樹脂が、フェノール/テトラクロロエタン等重量混合溶媒中で30℃で測定したときに0.8～1.2dl/gの極限粘度を有しているのが好ましい。

【0019】本発明で使用するポリエステル樹脂を製造するに当たっては、スルホン酸基含有ジカルボン酸、テレフタル酸およびエチレングリコール、またはそれらのエステル形成性誘導体を上記した割合で含有し、更に必要に応じて少量の上記したような他の共重合成分を含む原料を使用して、触媒の存在下に、常法によりエステル化反応またはエステル交換反応を行ってまず低重合体を製造する。その際のジカルボン酸原料（カルボン酸成分）：グリコール原料（アルコール成分）の使用割合は、モル比で、エステル化反応による場合は約1：1～1：1.5、エステル交換反応による場合は約1：2～1：3にするとよい。また、触媒としては、有機チタン酸エステル等のこの種の反応に通常使用されているもの

のいずれもが使用でき、その添加時期は、エステル化反応による場合は次の溶融重縮合工程以前であればいつでもよく、またエステル交換反応による場合はエステル交換反応前に添加するのがよい。

【0020】次に、上記のエステル化反応またはエステル交換反応により生成した低重合体を、常法により減圧下などで溶融重縮合して、好ましくはメルトフローレイトが15.0g/10min以上であるプレポリマーを製造する。この溶融重縮合において、メルトフローレイトが15.0g/10minよりも小さいプレポリマーを得ようとする、溶融重縮合反応に極めて長い時間を要するようになり、ポリエステル樹脂の生産性が低下する。溶融重縮合は、一般に255～270℃の温度で行うのがよく、それによって通常フェノール/テトラクロロエタン等重量混合溶媒中で30℃で測定したときに0.40～0.75dl/gのプレポリマーが生成する。また、この溶融重縮合を、必要に応じて、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモンなどのエステル重縮合触媒の存在下に行ってもよい。

【0021】また、上記したエステル化反応、エステル

交換反応および/または溶融重縮合反応を、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド；トリエタノールアミン、トリエチルアミン等の有機アミンなどからなるジエチレングリコール副生抑制剤の存在下に行ってもよい。

【0022】次いで、上記で製造されたプレポリマーを固化して適当な大きさにしてから、190～240℃で固相重合するのが好ましい。この固相重合は、プレポリマーをダイス状、円柱状などの任意形状のチップや他の粒状体とし、それを通常190℃以下で予備乾燥した後、真空下、減圧下または窒素などの不活性ガス中で、ポリエステル樹脂のメルトフローレイトが0.1～5.0g/10minの範囲になるまで、上記の温度に加熱して行うのがよい。固相重合に当たっては、プレポリマーの粒状体同士が膠着しないように、転動法、気体流動床法などの適当な方法で粒状体を流動させながら行うのがよい。

【0023】ポリエステル樹脂の組成、プレポリマーのメルトフローレイト、重合温度などによっても異なり得るが、一般に、上記で得たプレポリマーを上記190～240℃の温度で、約10～30時間固相重合すると、目的とするメルトフローレイト0.1～5.0g/10minのポリエステル樹脂を得ることができる。

【0024】スルホン酸基含有ジカルボン酸単位を含まない通常のポリエチレンテレフタレート樹脂の場合には、メルトフローレイトが0.1～5.0g/10minの高溶融粘度樹脂を得るためには、通常約40～200時間にわたって固相重合をすることが必要である。したがって、スルホン酸基含有ジカルボン酸単位を含む上記ポリエステル樹脂における上記した10～30時間という固相重合時間をこのような通常のポリエチレンテレフタレート樹脂の固相重合40～200時間と対比すると、スルホン酸基含有ジカルボン酸単位を含む上記ポリエステル樹脂では、その固相重合時間が著しく短縮することができ、ダイレクトブロー成形に適した高粘性ポリエステル樹脂を短時間で生産性よく製造できることがわかる。上記のスルホン酸基含有ジカルボン酸単位を含む高粘性ポリエステル樹脂は、ダイレクトブロー成形で用いるのに適しており、それによってボトルやその他の中空成形品を簡単に且つ経済的に製造することができる。

【0025】そして、本発明にしたがう上記ポリエステル樹脂を使用してのダイレクトブロー成形は、限定されるものではないが、樹脂を約260～300℃で溶融押出成形して円筒状のパリソンを形成し、これをブロー用金型に挿入して常法により空気を吹き込んでパリソンを所定の形状に延伸膨張させる方法を採用することができる。

【0026】

【実施例】以下に本発明を実施例等により具体的に説明するが、本発明はそれにより限定されない。以下の例

中、プレポリマーおよびポリエステル樹脂の極限粘度およびメルトフローレイト(MFR)は下記の方法により測定した。

【0027】プレポリマーおよびポリエステル樹脂の極限粘度：試料(プレポリマーまたはポリエステル樹脂)をフェノールとテトラクロロエタンの等重量混合溶媒に溶解し、その30℃の粘度を測定した結果に基づいて求めた。

【0028】メルトフローレイト(MFR)：宝工業社製のメルトインデクサーL244を用いて測定した。具体的には、プレポリマーまたはポリエステル樹脂を、内径9.55mm、長さ162mmのシリンダーに充填し、シリンダー内の重合体を270℃で溶解したものに、重さ2160g、直径9.48mmのプランジャーを載せて溶解重合体に均等に荷重をかけ、シリンダーの中央に設けた径2.1mmのオリフィスより押出される溶解重合体の流出速度(重合体量)(g/10min)を測定した。

【0029】《実施例1》テレフタル酸99.6重量部(以後単に「部」という)、スルホイソフタル酸ナトリウム1.3部およびエチレングリコール45.0部からなるスラリーに、100ppmになるようにテトラエチルアンモニウムヒドロキシドを加え、これを4気圧の加圧下に250℃で1時間エステル化反応させ、エステル化反応率95%の低重合体を調製した。次いで、この低重合体混合物100部に触媒として二酸化ゲルマニウム0.016部を加えて絶対圧1トールの減圧下に280℃で1.5時間溶解重縮合を行い、極限粘度0.60dl/gのプレポリマーを調製し、ノズルからストランド状に押出して切断して、円柱状チップ(直径2.5mm、長さ3.5mm)を製造した。このプレポリマーチップのメルトフローレイトは20g/10minであった。

【0030】上記で得たプレポリマーチップを150℃で5時間予備乾燥した後、窒素気流中で流動させながら210℃で15時間固相重合して目的とするポリエステル樹脂を得た。このポリエステル樹脂の極限粘度は1.0dl/g、メルトフローレイトは2.0g/10minであった。

【0031】上記で製造されたポリエステル樹脂をダイレクトブロー成形装置(押出ブロー成形装置)に供給し、270℃の押出温度で環状オリフィスより押出して円筒形バリソンを形成し、円筒形バリソンが軟化状態のうちにブロー成形金型ではさむことによって切断と底部形成を行い、これをブロー成形して容量1000ml、平均壁厚0.4mmの清涼飲料用のボトルを製造した。

その際のバリソンのドローダウンの有無およびブロー成形時の成形性を下記の表1および表2に示した評価基準により定性的に評価した。その結果を下記の表3に示す。

【0032】

【表1】

バリソンのドローダウンの評価基準：

○・・・押出されたバリソンの形状が実質的に均一な径の円筒形

△・・・押出されたバリソンの径が先細りとなり、端部において閉塞発生

×・・・押出バリソンの中空部において閉塞発生

【0033】

【表2】

ブロー成形性の評価基準：

○・・・厚薄むらのないボトルに成形

×・・・ボトル形状に賦形できない

－・・・バリソンの形態不良のためブロー成形不可能

【0034】《実施例2》テレフタル酸97.4部、スルホイソフタル酸ナトリウム4.0部およびエチレングリコール45部からなるスラリーを用いた以外は実施例1と同様にして、エステル化、溶解重縮合およびチップ化を行って、極限粘度0.52dl/gおよびメルトフローレイト18g/10minのプレポリマーチップを製造した。このプレポリマーチップを実施例1と同様にして予備乾燥した後、窒素気流中で流動させながら210℃で15時間固相重合して、極限粘度0.8dl/gおよびメルトフローレイト0.3g/10minのポリエステル樹脂を得た。このポリエステル樹脂を用いて実施例1と同様にしてダイレクトブロー成形を行ってバリソンのドローダウンの有無およびブロー成形性を同様に評価した。その結果を表3に示す。

【0035】《比較例1～3》テレフタル酸およびスルホイソフタル酸ナトリウムの使用量を表3に示した量にした以外は実施例1と全く同様にして、エステル化反応および溶解重縮合を行って、表3に示す極限粘度およびメルトフローレイトを有するプレポリマーチップを製造し、そのプレポリマーチップを実施例1と同様にして予備乾燥、および固相重合して表3に示す極限粘度およびメルトフローレイトを有するポリエステル樹脂を製造した。各々のポリエステル樹脂を用いて実施例1と同様にしてダイレクトブロー成形を行ってバリソンのドローダウンの有無およびブロー成形性を同様に評価した。その結果を表3に示す。

【0035】

【表3】

実施例		比較例		
1	2	1	2	3
仕込原料成分				

9					10
テレフタル酸(部)	99.6	97.4	100	100	95.4
(モル%) ¹⁾	(99.2)	(97.5)	(100)	(99.7)	(95.0)
S I P N ²⁾ (部)	1.3	4.0	0	0.5	8.0
(モル%) ¹⁾	(0.8)	(2.5)	(0)	(0.3)	(5.0)
エチレングリコール(部)	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
<u>ブレポリマー物性</u>					
MFR(g/10min)	20	18	29	25	15
極限粘度(dl/g)	0.60	0.52	0.70	0.65	0.45
<u>ポリエステル樹脂物性</u>					
MFR(g/10min)	2.0	0.3	6.0	5.2	0.05
極限粘度(dl/g)	1.0	0.8	1.1	1.06	0.75
<u>ダイレクトブロー成形性</u>					
ドロウダウンの有無	○	○	×	△	○
ブロー成形性	○	○	—	—	×

1)¹H-NMR分析により定量されたポリエステル分子中の全ジカルボン酸単位に対する対応ジカルボン酸単位のモル%

2)スルホイソフタル酸ナトリウム

【0036】上記表3の結果から、スルホン酸基含有ジカルボン酸単位をポリエステル樹脂中に0.5～4.0モル%の範囲内で共重合させているメルトフローレイトが0.1～5.0g/10minの範囲の実施例1および実施例2のポリエステル樹脂は、溶融粘度が高いため、パリソンのドロウダウンがなく且つブロー成形性が良好でダイレクトブロー成形が円滑に行われることがわかる。それに対して、スルホン酸基含有ジカルボン酸単位を含まないかまたは含んでいてもその割合が0.5モル%よりも少なく、それによってメルトフローレイトが5.0g/10minよりも大きい比較例1および比較例2のポリエステル樹脂では、溶融粘度が低過ぎてパリソンのドロウダウンを生じ、ブロー成形が困難となるた

め、ダイレクトブロー成形に適さないことがわかる。また、スルホン酸基含有ジカルボン酸単位の割合が4モル%よりも多い比較例3の場合には、ポリエステル樹脂のメルトフローレイトが0.1g/10minよりも小さくなって溶融粘度が高くなり過ぎ、パリソンのドロウダウンは生じないもののブロー成形性が悪くやはりダイレクトブロー成形には適さないことがわかる。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、使用するポリエステル樹脂が、ダイレクトブロー成形に適する高い溶融粘度(適正なメルトフローレイト)を有しているので、ダイレクトブロー成形法により、円滑に且つ経済的に高い生産性で効率よく、透明性、力学物性、ガスおよびフレーバーバリア性、衛生性および安全性に優れたボトルなどの中空成形品を製造することができる。しかも、このポリエステル樹脂は、簡単な操作で短時間に効率よく製造することができる。